

基于智能电子鼻系统对不同品牌啤酒区分

杨利军¹, 汤旭祥², 张千金¹, 陈丹妮¹, 惠国华^{1,*}

(1.浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江 杭州 310035; 2.浙江工商大学科研处, 浙江 杭州 310018)

摘要: 研制一套能快速区分啤酒风味的电子鼻系统, 该系统主要包括数据采集、调理与传输单元, 传感器阵列和气室, 以及供气动力装置3大部分。采用该系统对5种不同品牌啤酒进行检测, 以随机共振方法处理实验数据, 有效地克服了传感器基线漂移的不利影响。结果表明该系统可以快速和有效地对不同品牌的啤酒进行区分, 且其重现性好, 具有较好的实际应用前景。

关键词: 啤酒; 电子鼻; 随机共振; 相关系数

An Intellectual Electronic Nose System for Distinguishing Beer Brands

YANG Li-jun¹, TANG Xu-xiang², ZHANG Qian-jin¹, CHEN Dan-ni¹, HUI Guo-hua^{1,*}

(1. College of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China;

2. Office of Scientific Research, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, an intellectual electronic nose system that can rapidly distinguish beer brands is described. The system mainly consisted of data acquisition, modification and transmission unit, sensor array and gas chamber, and power and gas supply unit. Five different brands of beer were distinguished by the system in combination with the stochastic resonance data processing method with considerable avoidance of the negative effect of sensor baseline drift. Our results demonstrate that the system allows rapid and effective distinguishing of beer brands with good reproducibility and will therefore have a promising prospect for practical applications.

Key words: beer; electronic nose; stochastic resonance; correlation coefficient

中图分类号: TS251.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)22-0184-04

多年来, 啤酒以其鲜香清爽的口味和多元丰富的营养, 备受广大消费者的喜爱, 与此同时人们对啤酒的鉴赏水平和质量要求也在不断提高。啤酒的风味是评价其品质的重要手段之一。啤酒中的风味成分很复杂, 已检测出就有800多种成分, 其中和啤酒风味密切相关的有100多种, 对香气贡献最大的是醇、醛、酸、酯、酮、硫化物及酚类化合物等^[1-3]。基于啤酒风味成分的复杂性, 国内外对啤酒中不同风味成分的研究比较多^[4-8]。目前评价啤酒风味仍以品尝为主, 感官审评法就是在生产中应用较多的一种方法, 但是由于其测评周期长、影响因素多、主观性强、重复性差, 并且人的鼻子、舌头对气味具有适应性, 容易出现疲劳而影响分析结果, 无法实现快速检测^[9-10]。

电子鼻技术是近年来发展较快的一种人工嗅觉系统。它是一种由具有部分选择性的化学传感器阵列和适当的模式识别系统组成, 能识别简单或复杂气味的仪器^[11]。“电子鼻”的概念最早是1982年由英国Warwick大学的Persand和Dodd教授模仿哺乳动物嗅觉系统的结构和机理时提出来的^[12-14]。与传统的一些气体检测方法如顶空固相提取气相色谱(HS-SPME-GC)、质谱法(mass spectroscopy, MS)、原子吸收光谱法(AAS)等相比, 电子鼻技术具有响应速度快、样品前处理简单、易于使用、价格低廉等优点, 使其成为食品行业非常具有开发潜力的检测仪器, 在饮料及酒类识别^[15-17]、粮食霉变^[18-20]、茶叶品质检测^[21-23]、果蔬成熟度评价^[24-26]、肉制品检测^[27-28]等食品工业中有广泛的应用。国内外用电子

收稿日期: 2011-01-18

基金项目: 浙江省公益技术应用研究项目(2011C21051); 国家自然科学基金项目(81000645); 浙江省自然科学基金项目(Y1100150); 浙江省大学生科技创新活动计划项目(2010R408015); 浙江工商大学校级大学生创新项目(2010-146)

作者简介: 杨利军(1970—), 男, 讲师, 学士, 主要从事食品分析研究。E-mail: spxy21019@126.com

*通信作者: 惠国华(1980—), 男, 讲师, 博士, 主要从事食品质量与安全研究。E-mail: ghui@zjgsu.edu.cn

鼻对各种酒类进行区分识别研究比较活跃。García 等^[13]运用电子鼻并结合 PCA 和 PNN 分析法有效地区分出由同一产地同种葡萄发酵而成的 4 种不同类型的葡萄酒。赵镭等^[14]利用 GC-Flash 型电子鼻对浓香、清香、酱香 3 种香型的白酒进行有效的识别。Ragazzo-Sancheza 等^[15]运用电子鼻结合 GC 技术,经 PCA 和 DFA 分析后有效地区分了 21 种啤酒、葡萄酒和烈酒。杜锋等^[17]用电子鼻对劲酒进行鉴别分析,优化传感器阵列后很好的区分出酒精度为 35 度和 38 度的两种劲酒。

本实验采用自行开发的智能电子鼻系统对 5 种不同品牌啤酒进行了检测,采用阈值随机共振方法处理电子鼻香气特征检测数据并提取特征信息,再以主成分方法对不同品牌啤酒的香气特征进行分类,以达到实现对不同品牌的啤酒有效区分的目的。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

选用 2010 年出厂的 5 种品牌的罐装啤酒:百威啤酒 百威(武汉)国际啤酒有限公司;雪花啤酒 华润雪花啤酒(浙江)股份有限公司;青岛啤酒 青岛啤酒(上海松江)有限公司;蓝带啤酒 肇庆蓝带啤酒有限公司;西湖啤酒 杭州西湖啤酒朝日(股份)有限公司。所有检测均在常温常压和标准大气压的条件下进行。

1.2 仪器与设备

所研制的电子鼻系统的实验装置示意图见图 1,主要包括 3 大部分:①数据采集、调理与传输单元;②传感器阵列和气室;③供气动力装置。数据采集、调理与传输单元核心器件采用德州仪器公司嵌入式微控制器,可实现传感器阵列信号采集、传输,泵阀开启控制等功能。供气动力装置包括气体采样泵、清洗泵、电磁阀等部件。

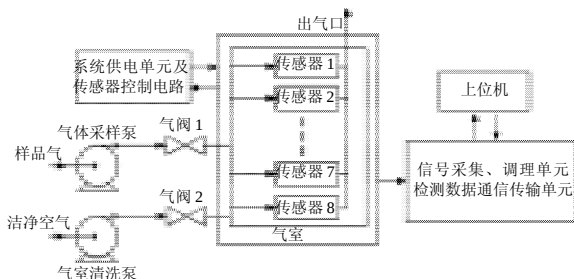


图 1 检测系统结构示意图

Fig.1 Schematic of electronic nose system developed in this study

传感器阵列由费加罗公司的 8 个半导体气体传感器构成,传感器特性如表 1 所示。每个传感器的气室独立,气室采用耐高温材料制成,气体可均匀泵入每个

传感器的气室,这样既避免了多个传感器共处一气室而形成的相互干扰,又提高了检测精度。

表 1 气体传感器阵列构成

Table 1 Gas sensor array

传感器编号	传感器型号	敏感气体种类
S1	TGS-825	硫化物
S2	TGS-821	氢气等可燃性气体
S3	TGS-826	氨气
S4	TGS-822	酒精、甲苯、二甲苯等
S5	TGS-842	碳氢组分气体(C ₁ ~C ₆)
S6	TGS-813	甲烷、丙烷、丁烷
S7	TGS-2610	丙烷、丁烷
S8	TGS-2201	氮氧化物

1.3 方法

将 5 种样品先用超声波脱气 15min 以排除二氧化碳。脱气完后,每个样品取 5 份进行平行测定,每份取 15mL,置于 50mL 洁净干燥的小烧杯中,用聚乙烯保鲜膜密封,在室温下静置 30min,使其积累一定的挥发性物质。样品检测时先通入洁净空气稳定 60s,然后通过仪器检测探头将挥发性气体吸入电子鼻气室,与传感器阵列接触,产生电信号,通过高速 A/D 采样单元采集传感器响应信号,最后通过 USB 控制器将数据传输至计算机进行显示和存储。样品检测时间为 60s,检测结束后通入洁净的空气清洗传感器,以便进行下一次的测量。

1.4 数据分析方法

随机共振是非线性动力系统中的普遍现象,它向人们展示了噪声在非线性体系中的积极作用^[29]。部分噪声的能量转换为信号的能量,从而增强弱信号的信噪比,在物理、化学等典型系统中都观察到了随机共振现象^[30-31]。同时随机共振作为一种信号处理和计量学方法逐渐开始应用于传感器、生物医学、信号处理、和通信网络等领域^[32-34]。近年来阈值系统的随机共振现象备受关注。在这类系统中,阈值下的弱信号在噪声的作用下获得了部分能量,从而使得信号跃迁过阈值。也就是说通过随机共振现象,噪声能增强阈下信号对系统的响应。通常的研究认为随机共振只出现在阈下信号,而对于阈上信号,则不能观察到随机共振。然而最近的理论和模型研究都表明对于多阈值系统和神经元并行阵列的阈上信号也可以出现噪声优化信息传递率的现象。这一过程与随机共振类似,称为阈值上随机共振。

由多个阈值单元构成的并行网络在工程中广泛存在,因此阈值上随机共振具有实际的应用价值和广阔的应用前景。由多个传感器组成的加和阵列,其中每个传感器具有一定的灵敏度,存在对信号响应的阈值,就

是典型的多阈值加和并行网络系统。多个阈值单元组成的并行网络在实际系统中广泛存在,因此许多实际问题都可以简化为单个或多个阈上随机共振模型的排列分布。电子鼻系统是有多传感器阵列构成的分立-叠加复杂系统。阵列中的每一个传感器都具有独立的灵敏度,检测信号响应存在着阈值,因此可以把智能电子鼻系统视作一种多阈值分立-叠加的复杂体系。图2所示为多个分立阈值单元叠加构成的网络体系,其中 $x(t) = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ 为输入信号, $\eta_i(t)$ 和 θ_i 分别为第个单元上的噪声和对应单元的阈值。 $y(t)$ 为输出信号,取值范围为 $[0,1]$ 。实际系统的输入多为非周期性信号,对于非周期输入信号的随机共振系统通常采用互相关系数来表征,互相关系数表征了系统的随机输入与输出信号之间匹配程度。

$$y_i = \begin{cases} 1, & x_i(t) + \eta_i(t) > \theta_i \\ 0, & x_i(t) + \eta_i(t) \leq \theta_i \end{cases} \quad (1)$$

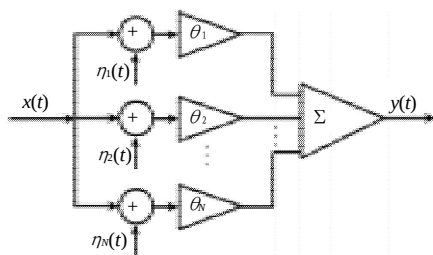


图2 多阈值分立-叠加体系模型

Fig.2 Multi-threshold separation-integration model

2 结果与分析

对各个样品依次用电子鼻进行检测,传感器阵列的原始响应信号如图3所示。气体被吸入仪器后,与仪器内的传感器进行作用,传感器对啤酒所挥发出来的香气响应较灵敏,不同传感器对啤酒香气响应信号均不同。

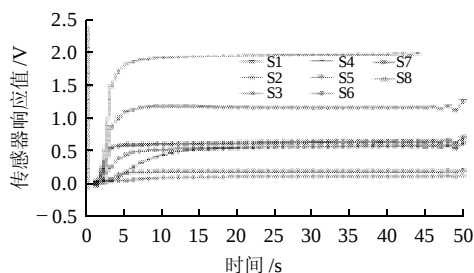


图3 啤酒样品的电子鼻响应信号强度曲线

Fig.3 Electronic nose response signal curves to beer sample

由图4可看出,电子鼻信号相对于不同品牌的啤酒表现出不同程度上的聚类特性。啤酒由于其配料、产地、酒精度和麦芽汁浓度等特征的不同分布于图中不同的区域,且无重叠现象。

啤酒的香味组分极其复杂,一般来说酒花香和麦香是啤酒感官指标中重要的指标,这两类香味组分决定着啤酒产品的风味质量^[35]。酒花香是酒花油的成分及其氧化物在啤酒中的综合表现^[36]。而麦芽香气是啤酒大麦中的氨基酸和糖类经过制麦、糖化、发酵等工序,依靠美拉德反应产生的大量呋喃酮类、吡嗪类产物,从而赋予啤酒浓郁的麦香气息,让人回味无穷。原料选择、酿造工艺对麦芽香气的形成具有决定性的影响,因此不同品牌啤酒产品之间的香气差异较大。因此啤酒的香气与所添加的麦芽、大米、酒花等原料具有密切的关系^[37],正是采用电子鼻系统检测啤酒的特征风味组分来区分不同品牌的啤酒。如图4所示,智能电子鼻系统对5种市售啤酒产品表现出极佳的区分效果,雪花啤酒和西湖啤酒的麦芽汁浓度均为9°P,因此聚类区域比较接近。百威啤酒的麦芽汁浓度为9.7°P,青岛啤酒的麦芽汁浓度为10°P,麦芽汁浓度比较接近,分布区域也比较接近。蓝带啤酒的麦芽汁浓度(11°P)最高,因此与其他啤酒产品区分显著。图4结果充分说明,智能电子鼻可以较好的区分不同品牌啤酒产品的风味特征。

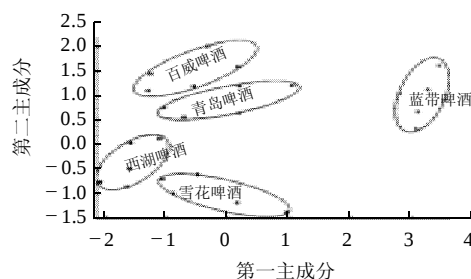


图4 啤酒的主成分分析分类图

Fig.4 PCA results of different beers brands

3 结论

啤酒风味对于消费者的选购具有重要的影响,本实验研制出一套新型的电子鼻系统,分别检测了5种不同品牌的啤酒。以阈值随机共振方法处理电子鼻香气特征检测数据并提取特征信息,并以主成分方法对不同品牌啤酒的香气特征进行分类。主成分分析结果表明电子鼻系统对于5种品牌啤酒有着良好的区分效果,且区分结果与啤酒的麦芽汁浓度特征有着较强的关联性。该电子鼻系统具有操作简便、检测快、响应稳定、成本低、可重复性好等优势,笔者将开展进一步的研究工作,探

求该系统在啤酒香气特征分析、品质监测与控制、打假等领域的实际应用。

参考文献:

- [1] KEVIN J V, GUY D, JEAN-PIERRE D, et al. Flavor-active esters: Adding fruitiness to beer[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, 96(2): 110-118.
- [2] NARDINI M, GHISELLI A. Determination of free and bound phenolic acids in beer[J]. *Food Chemistry*, 2004, 84(1): 137-143.
- [3] VANBENEDEN N, DELVAUX F, DELVAUX F R. Determination of hydroxycinnamic acids and volatile phenols in wort and beer by isocratic high-performance liquid chromatography using electrochemical detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1136(2): 237-242.
- [4] 王家林, 田红荀. 啤酒中硫化物分析方法研究进展[J]. *酿酒科技*, 2008(1): 83-85.
- [5] VANBENEDEN N, FREDERIK G, DELVAUX F, et al. Formation of 4-vinyl and 4-ethyl derivatives from hydroxycinnamic acids: Occurrence of volatile phenolic flavour compounds in beer and distribution of Pad1-activity among brewing yeasts[J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(1): 221-230.
- [6] 皮向荣, 郝俊光, 陈华磊. 啤酒中的羰基化合物来源及形成机理[J]. *酿酒科技*, 2010(8): 68-73.
- [7] TIAN Jiyuan. Application of static headspace gas chromatography for determination of acetaldehyde in beer[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2010, 23(5): 475-479.
- [8] PIZARRO C, PEREZ-DEL-NOTARIO N, GONZALEZ-SAIZ J M. Optimisation of a simple and reliable method based on headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile phenols in beer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(39): 6013-6021.
- [9] 管敦仪. 啤酒工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [10] 徐春. 无损检测技术在啤酒生产中的应用[J]. *酿酒科技*, 2008(9): 85-87.
- [11] GARDER J W, BARTLETT P N. A brief history of electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1994, 18(3): 210-211.
- [12] PERSAND K, DODD G H. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose[J]. *Nature*, 1982, 299: 352-355.
- [13] GARCÍA M, ALEIXANDRE M, GUTIÉRREZ J, et al. Electronic nose for wine discrimination[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 113(2): 911-916.
- [14] 赵锦, 史波林, 汪厚银, 等. 电子鼻传感器筛选的组合优化法研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(20): 367-370.
- [15] RAGAZZO-SANCHEZA J A, CHALIER P, CHEVALIER D, et al. Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 134(1): 43-48.
- [16] REINHARD H, SAGER F, ZOLLER O. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(10): 1906-1912.
- [17] 杜锋, 雷鸣. 电子鼻及其在食品工业中的应用[J]. *食品科学*, 2003, 24(5): 175-178.
- [18] 邹小波, 赵杰文. 电子鼻快速检测谷物霉变的研究[J]. *农业工程学报*, 2004, 20(4): 161-163.
- [19] PAOLESSE R, ALIMELLI A, MARTINELLI E, et al. Detection of fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 119(2): 425-430.
- [20] 张红梅, 王俊, 叶盛, 等. 电子鼻传感器阵列优化与谷物霉变程度的检测[J]. *传感技术学报*, 2007, 20(6): 1207-1210.
- [21] TUDUA B, JANAB A, METLA A, et al. Electronic nose for black tea quality evaluation by an incremental RBF network[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 138(1): 90-95.
- [22] YU Huichun, WANG Jun. Discrimination of Longjing green-tea grade by electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 122(1): 137-140.
- [23] 于慧春, 王俊. 电子鼻技术在茶叶品质检测中的应用研究[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(5): 748-752.
- [24] NATALE C D, MACAGNANO A, MARTINELLI E, et al. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 78(1/3): 26-31.
- [25] 赵杰文, 刘木华, 潘胤飞, 等. 遗传算法优化 BP 及 RBF 神经网络用于苹果气味分类[J]. *食品科学*, 2004, 25(2): 39-42.
- [26] BENEDETTI S, BURATTI S, SPINARDI A, et al. Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 47(2): 181-188.
- [27] 顾赛麟, 王锡昌, 刘源, 等. 电子鼻检测不同贮藏温度下猪肉新鲜度变化[J]. *食品科学*, 2010, 31(6): 172-176.
- [28] 柴春祥, 杜利农, 范建伟, 等. 电子鼻检测猪肉新鲜度的研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(9): 444-447.
- [29] BENZI R, SUTERA A, VULPIANA A. The mechanism of stochastic resonance[J]. *J Phys A*, 1981, 14(11): L453-L456.
- [30] JUNG P, HANGGI P. Amplification of small signals via stochastic resonance[J]. *Physical Review A*, 1991, 44(12): 8032-8042.
- [31] GAMMAITONI L, HANGGI P. Stochastic resonance[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(1): 223-287.
- [32] 惠国华, 陈裕泉. 基于碳纳米管微传感器阵列和随机共振的气体检测方法研究[J]. *传感技术学报*, 2010, 23(2): 179-182.
- [33] 吴莉莉, 惠国华, 郭森, 等. 基于随机共振的气敏传感器阵列信号的识别研究[J]. *传感技术学报*, 2009, 22(5): 664-668.
- [34] WANG Tenghao, HUI Guohua, DENG Shaoping. A novel sweet taste cell-based sensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(2): 929-934.
- [35] 王憬, 崔巍巍, 王莉娜, 等. 啤酒中酒花香组分分析方法的研究及其在啤酒酒花香气质量评定中的应用[J]. *啤酒科技*, 2007(12): 29-36.
- [36] 梁刚. 啤酒麦香综述[J]. *啤酒科技*, 2009(7): 16-18.
- [37] 王瑞平. 啤酒的酒花香和麦芽香[J]. *啤酒科技*, 2006(10): 27-28.